

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: 85110313.5

⑱ Anmeldetag: 17.08.85

⑤① Int. Cl.⁴: **C 08 G 18/10**
C 08 G 18/12, C 08 G 18/42
C 08 G 18/46, C 08 G 18/66
C 08 G 18/76, C 09 J 3/16
B 32 B 7/12

⑳ Priorität: 29.08.84 DE 3431688

㉑ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.04.86 Patentblatt 86/15

㉒ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

㉓ Anmelder: **BAYER AG**
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

㉔ Erfinder: **Meckel, Walter, Dr.**
Zonser Strasse 9
D-4040 Neuss(DE)

㉕ Erfinder: **Müller-Albrecht, Horst, Dr.**
Roggendorfstrasse 59
D-5000 Köln 80(DE)

㉖ Erfinder: **Dollhausen, Manfred, Dr.**
Herzogenfeld 21
D-5068 Odenthal(DE)

⑤④ Verwendung von Lösungen von Polyisocyanaten und Hydroxylgruppen aufweisenden Oligourethanen als Klebemittel für Folienverbunde.

⑤⑦ Die Verwendung von Lösungen in gegenüber Isocyanatgruppen inerten organischen Lösungsmitteln von a) organischen Polyisocyanaten, b) Hydroxylgruppen aufweisenden Oligourethanen und gegebenenfalls c) Hilfs- und Zusatzmitteln als Klebemittel bei der Herstellung von Folienverbunden, wobei man als Komponente b) gegebenenfalls eingebaute Kettenverlängerungsmittel enthaltende, im wesentlichen urethanmodifizierte, Ethergruppen-freie Polyesterpolyole darstellende Oligourethane mit einem Hydroxylgruppengehalt von 0,4 bis 2,2 Gew.-% und einem Urethangruppengehalt von 1,4 bis 7 Gew.-%, welche sowohl aliphatische als auch aromatische Dicarbonsäuresegmente in über Estergruppen eingebaute Form enthalten, einsetzt.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Konzernverwaltung RP
Patentabteilung

Wr/by-c

Verwendung von Lösungen von Polyisocyanaten und Hydroxylgruppen aufweisenden Oligourethanen als Klebemittel für Folienverbunde

Die Erfindung betrifft die Verwendung von ausgewählten, lösungsmittelhaltigen Zweikomponenten-Klebstoffen auf Basis von organischen Polyisocyanaten und ausgewählten, Hydroxylgruppen aufweisenden Oligourethanen als Klebemittel bei der Herstellung von Folienverbunden.

Folienverbunde, beispielsweise Verbunde von Polyethylen-, Polypropylen-, Polyamid-, Polyethylenterephthalat-, Cellophan- oder Aluminium-Folien mit sich selbst oder untereinander werden vorzugsweise unter Verwendung von Polyurethanklebstoffen hergestellt. Bei diesen Klebstoffen handelt es sich im allgemeinen um Zweikomponenten-Klebstoffe auf Basis von linearen Polyurethanen und höherfunktionellen Polyisocyanaten als Vernetzer, die in Form von 10- bis 40-gew.-%igen Lösungen in niedrigsiedenden Lösungsmitteln wie z.B. Ethylacetat oder Aceton verarbeitet werden (vgl. z.B. DE-OS 25 49 227).

Aus ökologischen und wirtschaftlichen Gründen besteht ein großer Wunsch nach lösungsmittelärmeren Systemen, die sich auf den vorhandenen Kaschieranlagen verarbeiten lassen. Dies erfordert jedoch Klebstoffe, die bei einem

5 Feststoffgehalt von mindestens 45 Gew.-% eine Lösungsviskosität von höchstens 150 mPa.s aufweisen. Durch die den Polyurethanchemikern bekannten Maßnahmen, beispielsweise durch die Mitverwendung von reaktiven Verdünnern oder durch Verwendung eines beträchtlichen Diisocyanat-

10 Unterschusses bei der Herstellung der Hydroxylgruppen aufweisenden Polyurethanene ist es zwar möglich, Zweikomponenten-Systeme der geforderten niedrigen Viskosität bei hohem Feststoffgehalt der Lösungen herzustellen, jedoch weisen mit derartigen Systemen hergestellte Ver-

15 bunde nur eine äußerst geringe Anfangsfestigkeit auf, was die Handhabung der frisch hergestellten Verbunde enorm erschwert. Außerdem ist die Praxis an solchen Klebstoffen interessiert, die eine möglichst geringe Lösungsmittelretention aufweisen, so daß eine weit-

20 gehende Entfernung des Lösungsmittels vor Herstellung der Verbunde durch kurzzeitiges Erhitzen der mit dem Klebstoff beschichteten Folie möglich ist.

Es war demzufolge die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe, neue Zweikomponenten-Klebstoffe zur Verfügung

25 zu stellen, die den genannten Anforderungen der Praxis genügen.

Diese Aufgabe konnte durch die erfindungsgemäße Verwendung von Kombinationen von organischen Polyisocyanaten mit bestimmten, Hydroxylgruppen aufweisenden Oligo-

30 urethanen gelöst werden.

Die Verwendung von Kombinationen aus organischen Polyisocyanaten und Hydroxylgruppen aufweisenden Oligourethanen als Zweikomponenten-Folienklebstoffe ist zwar im Prinzip aus DE-PS 2 318 440 bereits bekannt, jedoch sind die in dieser Vorveröffentlichung beschriebenen Klebstoffe auf Basis von urethanmodifizierten Polyetherpolyesterglykolen ebenfalls mit dem Nachteil einer für die Praxis zu hohen Viskosität behaftet.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Lösungen mit einem Feststoffgehalt von mindestens 45 Gew.-% in gegenüber Isocyanatgruppen inerten organischen Lösungsmitteln von

- a) mindestens einem organischen Polyisocyanat mit einer (mittleren) NCO-Funktionalität von mindestens 2,0,
- b) mindestens einem Hydroxylgruppen aufweisenden Oligourethan des Molekulargewichts 1500 bis 8000 und
- c) gegebenenfalls den aus der Klebstofftechnologie bekannten Hilfs- und Zusatzmitteln,

wobei die Mengen der Komponenten a) und b) einem NCO/OH-Äquivalentverhältnis von mindestens 1:1,5 entsprechen, als Klebemittel bei der Herstellung von Folienverbunden, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente b) gegebenenfalls eingebaute

Kettenverlängerungsmittel enthaltende, im wesentlichen urethanmodifizierte, Ethergruppen-freie Polyesterpolyole darstellende Oligourethane mit einem Hydroxylgruppengehalt von 0,4 bis 2,2 Gew.-%
5 und einem Urethangruppengehalt von 1,4 bis 7 Gew.-%, welche sowohl aliphatische als auch aromatische Dicarbonsäuresegmente in über Estergruppen eingebauter Form enthalten, einsetzt.

Als Polyisocyanatkomponente a) werden Polyisocyanate
10 bzw. Polyisocyanatgemische einer mittleren Funktionalität von mindestens 2,0, vorzugsweise 2,3 bis 3,5 verwendet. Es handelt sich hierbei um an sich bekannte Polyisocyanate wie beispielsweise das Umsetzungsprodukt von Trimethylolpropan mit 2,4-Diisocyanatotoluol (hergestellt
15 durch Umsetzung eines hohen Überschusses des Diisocyanats mit dem Triol unter anschließender destillativer Entfernung der nicht abreagierten Diisocyanat-Überschusses), Tris-(isocyanatohexyl)-biuret bzw. dessen Gemische mit seinen höheren Homologen, Isocyanuratgruppen aufweisende
20 Polyisocyanate auf Basis von 2,4-Diisocyanatotoluol oder Polyisocyanatgemische der Diphenylmethanreihe der genannten NCO-Funktionalität, wie sie durch Phosgenierung von Anilin/Formaldehyd-Kondensaten in an sich bekannter Weise zugänglich sind. Gut geeignet sich auch
25 bei Raumtemperatur flüssige Gemische von 2,4'- und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan.

Als Komponente b) werden in den erfindungsgemäß zu verwendenden Klebstoffen Hydroxylgruppen aufweisende Oligo-

- urethane des aus der Stöchiometrie der Ausgangsmaterialien errechenbaren mittleren Molekulargewichts 1500 bis 8000, vorzugsweise 3000 bis 6000 eingesetzt, welche von 0,4 bis 2,2, vorzugsweise 0,6 bis 1,4
- 5 Gew.-% an Hydroxylgruppen und von 1,4 bis 7 Gew.-% an eingebauten Urethangruppen -NH-CO-O- aufweisen. Es handelt sich bei diesen Oligourethanen um gegebenenfalls eingebaute Kettenverlängerungsmittel aufweisende, urethanmodifizierte, Ethergruppen-freie Polyesterpolyole
- 10 auf Basis von b_1) organischen Diisocyanaten, b_2) Ethergruppen-freien Polyesterpolyolen und gegebenenfalls b_3) niedermolekularen Kettenverlängerungsmitteln.

Als Aufbaukomponente b_1) geeignete Diisocyanate sind beispielsweise solche der Formel



für welche

- Q für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18, vorzugsweise 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit
- 20 4 bis 15, vorzugsweise 5 bis 13 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15, vorzugsweise 6 bis 13 Kohlenstoffatomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 15, vorzugsweise 8 bis 13 Kohlenstoffatomen
- 25 steht.

Typische Beispiele derartiger Diisocyanate sind 1,6-Diisocyanatohexan, 1,10-Diisocyanatodecan, 1,3-Diisocyanato-cyclopentan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan,
5 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan, 1,4-Diisocyanatobenzol, 2,4-Diisocyanatotoluol, seine Gemische mit bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgemisch an 2,6-Diisocyanatotoluol, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, seine Gemische mit bis zu 60 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgemisch,
10 an 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und gegebenenfalls untergeordneten Mengen an 2,2'-Diisocyanatodiphenylmethan oder 1,4-Bis-(isocyanatomethyl)-benzol. Besonders bevorzugte Aufbaukomponenten b₁) sind 2,4-Diisocyanatotoluol, dessen Gemische mit bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgemisch, an 2,6-Diisocyanatotoluol, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, dessen Gemische mit bis zu 60 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgemisch an 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, die noch untergeordneten Mengen an 2,2'-Diisocyanatodiphenylmethan (bis zu 5 Gew.-%) aufweisen können,
15 1,6-Diisocyanatohexan, 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan und 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat). Es können jedoch im Prinzip auch beliebige andere organische Diisocyanate Verwendung finden, wie z.B. Alkyl-substituierte Diisocyanatodiphenylmethane, Carbodiimid- oder Urethan-modifiziertes 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan
20 oder beliebige Abmischungen derartiger Diisocyanate. Grundsätzlich können beliebige Abmischungen der beispielhaft genannten Diisocyanate Verwendung finden, obwohl
25 dies weniger bevorzugt ist.
30

- Bei der Aufbaukomponente b_2) handelt es sich im wesentlichen um Ethergruppen-freie Polyesterdiole eines aus der Hydroxylzahl berechenbaren mittleren Molekulargewichts von 1000 bis 3000, vorzugsweise 1400 bis 2500.
- 5 Es ist jedoch wesentlich, daß die Polyesterkomponente b_2) sowohl eingebaute aliphatische als auch eingebaute aromatische Dicarbonsäuresegmente im Molverhältnis aliphatische : aromatische Dicarbonsäuren im Molverhältnis 8:1 bis 1:5, vorzugsweise 3:1 bis 1:2 enthält,
- 10 wobei sowohl die Verwendung von Gemischen verschiedener Polyesterdiole, deren Einzelkomponenten jeweils mindestens eine Dicarbonsäure der genannten Art aufweisen, als auch die Verwendung von nur einem Polyesterdiol, welches beide Säuretypen eingebaut enthält, in Betracht kommen.
- 15 Ausgangsmaterialien zur Herstellung der Polyesterdiole sind organische Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydride und Alkandiole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen.

Geeignete Dicarbonsäuren sind z.B. Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, ortho-Phthalsäure und iso-
20 Phthalsäure.

Geeignete Alkandiole sind solche einer linearen oder verzweigten Kohlenstoffkette wie z.B. Ethylenglykol, 1,2-Dihydroxypropan, 1,3-Dihydroxypropan, 1,4-Dihydroxybutan, 1,6-Dihydroxyhexan oder Neopentylglykol.

- 25 Als gegebenenfalls mitzuverwendende Kettenverlängerungsmittel b_3) kommen neben den zuletzt als Aufbaukomponente für die Polyesterdiole genannten Diolen be-

liebige zwei- und/oder dreiwertige Alkohole des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 400 in Betracht, wie z.B. 1,2-Dihydroxypropan, 1,8-Dihydroxyoctan, 1,4-Bis-hydroxymethyl-cyclohexan, 2-Methyl-1,3-dihydroxypropan, 5 Dimethylolpropionsäure, Glycerin, Trimethylolpropan, 1,2,6-Trihydroxyhexan, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Dibutylenglykol oder beliebige Gemische derartiger mehrwertiger Alkohole. Diese Kettenverlängerungsmittel werden, falls überhaupt, in Mengen von bis zu 100 Mol-%, 10 bezogen auf die Komponente b₂) eingesetzt.

Die Herstellung der Oligourethane erfolgt nach bekannten Verfahren des Standes der Technik durch Umsetzung der Ausgangskomponenten in Lösung oder vorzugsweise in der 15 Schmelze bei 80 bis 140°C unter Einhaltung eines NCO/OH-Äquivalentverhältnisses, bezogen auf die Ausgangskomponenten, von 1:1,4 bis 1:5,0, vorzugsweise 1:1,8 bis 1:3,0.

Falls bei der Herstellung der Oligourethane Lösungsmittel eingesetzt werden, werden vorzugsweise solche 20 der auch in den erfindungsgemäß zu verwendenden Klebstoffe vorliegenden Art verwendet. Es handelt sich um gegenüber Isocyanatgruppen inerte Lösungsmittel wie z.B. Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, 25 Ethylacetat, Butylacetat oder beliebige Gemische derartiger Lösungsmittel, die auch noch aromatische Verdünner wie z.B. Toluol oder Xylol enthalten können.

Es ist im Rahmen der Erfindung besonders bevorzugt, solche Oligourethane b) einzusetzen, deren Aufbaukomponente b_2) im wesentlichen aus einem Polyester-
gemisch besteht. Als besonders vorteilhaft hat sich
5 die Verwendung eines Polyestergemischs aus

- (i) 50 bis 90 Gew.-% eines Polyesterdiols des Molekulargewichts 1400 bis 3000 aus Adipinsäure und o-Phthalsäure im Molverhältnis 40:60 bis 80:20 und Alkandiolen der beispielhaft genannten Art

10 und

- (ii) 10 bis 50 Gew.-% eines Polyesterdiols des Molekulargewichts 1000 bis 3000 aus Adipinsäure und einer Mischung von mindestens zwei Alkandiolen der beispielhaft genannten Art, in welcher
15 mindestens zwei der Alkandiole in einer Menge von mindestens 20 Mol-% vorliegen,

herausgestellt. Bei der Herstellung dieser Oligourethane können bis zu 100 Mol-%, bezogen auf die Menge des Polyester-
estergemischs, an Kettenverlängerungsmitteln der bei-
20 spielhaft genannten Art mitverwendet werden.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Oligourethanen der genannten Art auf Basis von

- b₁) 2,4-Diisocyanatotoluol bzw. dessen Gemischen mit
bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgemisch, an
25 2,6-Diisocyanatotoluol

und

b₂) einem Polyestergemisch aus

- 5 (i) 70 bis 85 Gew.-% eines Polyesterdiols des Molekulargewichtsbereichs 1500 bis 2500 aus Adipinsäure und o-Phthalsäure im Molverhältnis 40:60 bis 70:30 und Ethylenglykol

und

- 10 (ii) 15 bis 30 Gew.-% eines Polyesterdiols des Molekulargewichts 1500 bis 2500 aus Adipinsäure und einem Gemisch aus Ethylenglykol und 1,4-Dihydroxybutan im Molverhältnis 80:20 bis 20:80,

15 in einem Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen von 1:1,8 bis 1:3,0 entsprechenden Mengen.

In den erfindungsgemäß zu verwendenden Klebstoffen können als weitere Bestandteile c) die aus der Klebstofftechnologie bekannten Hilfs- und Zusatzmittel vorliegen. Es handelt sich hierbei insbesondere um, 20 die Isocyanatadditionsreaktion beschleunigende, Katalysatoren wie z.B. Dibutylzinnoxid, Dibutylzinn-dilaurat, N,N-Dimethylanilin, und/oder Triethylen-diamin, UV-Stabilisatoren und/oder klebrigmachende Harze. Die Mitverwendung der beiden letztgenannten 25 Zusatzstoffe ist jedoch weniger bevorzugt.

- Die erfindungsgemäß zu verwendenden Klebstoffe stellen Lösungen der Komponenten a), b) und gegebenenfalls c) in gegenüber Isocyanatgruppen inerten Lösungsmitteln der oben bereits beispielhaft genannten Art dar. In diesen Lösungen kann die Menge der Komponente a) in weiten Grenzen variiert werden. Sie richtet sich nach der Menge an aktiven Wasserstoffatomen der Komponente b) und der Art der herzustellenden Folienverbunde. Im allgemeinen entspricht die Menge der Komponente a) mindestens einem NCO/OH-Äquivalentverhältnis, bezogen auf die Komponenten a) und b) von mindestens 1:1,5. Vorzugsweise entspricht die Menge der Komponente a) einem NCO/OH-Äquivalentverhältnis von 1:1,3 bis 1:0,5.
- Die erfindungsgemäß zu verwendenden Klebstoffe stellen vorzugsweise Lösungen mit einem Feststoffgehalt, bezogen auf die Komponenten a) bis c), von 45 bis 70 Gew.-% dar. Die frisch zubereiteten Lösungen weisen trotz dieses hohen Feststoffgehalts in der Regel eine unter 150 mPa.s liegende Viskosität auf. Die Zubereitung der Klebstofflösung erfolgt vorzugsweise durch Vereinigung der vorab gelösten Komponenten a) und b), wobei die Lösung der Komponente b) auch die gegebenenfalls mitzuverwendende Komponente c) enthält. Die Verarbeitbarkeit der so hergestellten Lösungen ist bei Raumtemperatur für einen Zeitraum von ca. 8 Stunden gegeben.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Klebstofflösungen eignen sich zur Herstellung von Folienverbunden, d.h. von Verbunden der unterschiedlichsten Kunststoff- oder

Metallfolien mit sich selbst oder untereinander. Beispiele für erfindungsgemäß zu verklebende Folien können den nachfolgenden Ausführungsbeispielen entnommen werden.

- 5 Die Herstellung der Folienverbunde erfolgt in an sich bekannter Weise, beispielsweise dergestalt, daß zumindest eine der miteinander zu verbindenden Folienoberflächen mit der erfindungsgemäß zu verwendenden Klebstofflösung in einer Menge von ca. 0,5 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 g/m², bezogen auf Feststoff, beschichtet wird. Nach kurzzeitiger Erhitzung der beschichteten Folie auf eine Temperatur im Temperaturbereich von beispielsweise 60 bis 100°C zwecks Verdunsten der Hauptmenge des vorliegenden Lösungsmittels, werden die Folienoberflächen vereinigt.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiele

In den nachfolgenden Beispielen werden folgende Polyesterdiole eingesetzt:

- 5 I Mischester aus Adipinsäure und o-Phthalsäure
(molares Verhältnis 1:1) und Ethylenglykol,
OH-Zahl : 65; Säurezahl: 1,3
- II Mischester aus Adipinsäure und Ethylenglykol,
1,4-Dihydroxybutan im Molverhältnis 7:3.
OH-Zahl: 55; Säurezahl: 1,0
- 10 III Mischester aus Adipinsäure und Ethylenglykol,
1,4-Dihydroxybutan im Molverhältnis 1:1,
OH-Zahl: 56; Säurezahl: 0,9
- 15 IV Mischester aus Adipinsäure und o-Phthalsäure
(molares Verhältnis 1:1) und 1,6-Dihydroxy-
hexan, OH-Zahl: 62; Säurezahl: 1,5
- V Mischester aus Adipinsäure und 1,4-Dihydroxybutan,
1,6-Dihydroxyhexan im Molverhältnis 7:3, OH-Zahl:
58; Säurezahl: 0,9
- 20 VI Mischester, erhalten durch 8-stündiges Erhitzen
von 1 Mol I und 0,25 Mol II auf 190°C. OH-Zahl: 62;
Säurezahl: 1,2
- VII Polyester aus o-Phthalsäure und Ethylenglykol,
OH-Zahl: 57; Säurezahl: 1,5

VIII Polyester aus Adipinsäure und o-Phthalsäure im Mol-verhältnis 1:1 und 1,6-Dihydroxyhexan, OH-Zahl: 38,7; Säurezahl: 1,1.

- Zur Herstellung der Oligourethane werden die in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgelisteten Polyester bzw. Polyestergergemische zusammen mit dem gegebenenfalls mitverwendeten Kettenverlängerungsmittel (Beispiel 3) durch 1-stündiges Erhitzen in einem Vakuum von 16 mbar auf 100°C entwässert. Anschließend werden die in der Tabelle 1 angegebenen Polyisocyanate bei 100-120°C unter Rühren hinzugegeben. Nach 6-stündiger Reaktionszeit bei 100-120°C liegen NCO-Gruppen-freie Umsetzungsprodukte vor, die anschließend nach Abkühlen bei Raumtemperatur in Ethylacetat zu Lösungen mit einem Feststoffgehalt von 50 Gew.-% gelöst werden. In der Tabelle 1 sind die zur Herstellung der Oligourethane eingesetzten Ausgangsmaterialien der Beispiele 1 bis 11 und die Viskositäten der resultierenden Lösungen zusammengefaßt.
- 20 Zur Herstellung von gebrauchsfertigen Klebstofflösungen werden jeweils 100 g der in Tabelle 1 aufgelisteten 50-gew.-%igen Lösungen der Oligourethane mit 10 g einer 75-gew.-%igen Lösung in Ethylacetat eines Umsetzungsprodukts von 3 Mol 2,4-Diisocyanatoluol mit 1 Mol Trimethylolpropan verrührt.

Innerhalb eines Zeitraums von 60 Minuten werden die so hergestellten frischen Klebstofflösungen zur Herstellung von Folienverbunden verarbeitet. Hierzu wer-

den die Klebstofflösungen mit einem Rillenraker in einer Menge von ca. 2 g/m^2 , bezogen auf Feststoff, auf eine der miteinander zu verbindenden Folienoberfläche aufgetragen. Anschließend werden jeweils
5 die beschichteten Folien während eines Zeitraums von 20 Sekunden auf ca. 80°C erwärmt. Die Vereinigung der Folien erfolgt dann unter dem Anpreßdruck zweier Gummiwalzen. Die Verbundfestigkeit (N/15 mm) wird innerhalb 5 Minuten nach Vereinigung im Schälversuch
10 bei einem Reißwinkel von 90° und einer Reißgeschwindigkeit von 100 mm/min ermittelt. Zur Ermittlung der Lösungsmittelabgabe der zur Herstellung der Folienverbunde verwendeten Klebstoffe werden 5 g der jeweiligen Klebstofflösung in eine Metallschale mit
15 einer Oberfläche von $54,1 \text{ cm}^2$ eingewogen. Auf einer 50°C heißen Platte wird in regelmäßigen Zeitabständen der Lösungsmittelverlust ermittelt. Die Zahlenwerte in Tabelle 2 beziehen sich auf die Zeiten (Minuten), die bis zum Verdunsten von 85 % des Lösungsmittels ver-
20 streichen.

Es wurden folgende Folienverbunde hergestellt:

Verbund A:	Aluminium ($40 \text{ }\mu\text{m}$)
	Polyethylenterephthalat ($50 \text{ }\mu\text{m}$)
Verbund B:	Aluminium ($40 \text{ }\mu\text{m}$)
25	Polypropylen ($50 \text{ }\mu\text{m}$)
Verbund C:	Polyamid ($50 \text{ }\mu\text{m}$)
	Polyethylen ($50 \text{ }\mu\text{m}$)

Verbund D: Polypropylen (50 1m)
 Polyethylen (50 µm)

Die ermittelten Verbundfestigkeiten werden in der Tabelle
2 mitgeteilt. Die Beispiele 9 und 11 stellen Vergleichs-
5 beispiele (nur ein eingebauter Dicarbonsäure-Typ) dar.

Tabelle 1

Beispiel	Mol Polyester	Mol Polyester	Mol Kettenverlängerer	Mol Diisocyanat	Viskosität (mPa.s/25°C)
1	1	I	0,25 II	0,68 TDI ¹⁾	70
2	1	I	0,25 III	0,68 TDI	75
3	1	I	0,25 II	0,93 TDI	85
4	1	IV	0,6 Ethylenglykol	0,68 TDI	80
5	1	I	0,25 V	0,68 TDI	80
6	1	I	0,25 II	0,68 H ²⁾	70
7	1	I	0,25 II	0,68 44 ³⁾	75
8	1	I	-	0,55 TDI	75
9	1	II	-	0,55 TDI	80
10	1	VI	-	0,55 TDI	65
11	1	VII	-	0,55 TDI	80
12	1	VIII	0,25 II	0,45 TDI	100

1) Gemisch aus 65 Gew.-% 2,4- und 35 Gew.-% 2,6-Diisocyanatotoluol

2) 1,6-Diisocyanatohexan

3) 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan

Tabelle 2

Bei- spiel	Ethylacetat- abgabe (min)	Verbund A		Verbund B		Verbund C		Verbund D	
		sofort N/15 mm	n.1.Monat N/15 mm	sofort N/15 mm	n.1.Monat N/15 mm	sofort N/15 mm	n.1.Monat N/15 mm	sofort N/15 mm	n.1.Monat N/15 mm
1	42	3	Abriß	4	7,4	3,8	8,0	4	Abriß
2	48	3,4	Abriß	4,3	8	3,5	Abriß	3,7	Abriß
3	50	3,1	9,0	4,5	Abriß	4	Abriß	3,7	Abriß
4	34	2,8	8,5	3,6	9	2,9	11,0	2,8	Abriß
5	40	2,9	Abriß	3	8,5	3	8,0	3,1	12
6	41	2,8	11,0	3,5	9,3	3,2	9,1	3	Abriß
7	53	2,4	Abriß	3,4	7,4	3,4	7,4	3,6	Abriß
8	150	3,3	Abriß	3,3	7,8	3,5	Abriß	3,3	Abriß
9	35	0,4	Abriß	0,3	6	0,5	Abriß	0,3	Abriß
10	105	3,5	Abriß	3,8	9	3,5	9,5	3,2	Abriß
11	190	1,5	3,0	2,3	3,5	3,8	3,4	2,3	3,5
12	30	2,9	Abriß	3,5	8,0	3,7	8,7	3,8	Abriß

0176726

Patentansprüche

1. Verwendung von Lösungen mit einem Feststoffgehalt von mindestens 45 Gew.-% in gegenüber Isocyanatgruppen inerten organischen Lösungsmitteln von
- 5 a) mindestens einem organischen Polyisocyanat mit einer (mittleren) NCO-Funktionalität von mindestens 2,0,
- b) mindestens einem Hydroxylgruppen aufweisenden Oligourethan des Molekulargewichts 1500 bis
- 10 8000 und
- c) gegebenenfalls den aus der Klebstofftechnologie bekannten Hilfs- und Zusatzmitteln,
- wobei die Mengen der Komponenten a) und b) einem NCO/OH-Äquivalentverhältnis von mindestens 1:1,5
- 15 entsprechen, als Klebemittel bei der Herstellung von Folienverbunden, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente b) gegebenenfalls eingebaute Kettenverlängerungsmittel enthaltende, im wesentlichen urethanmodifizierte, Ethergruppen-freie
- 20 Polyesterpolyole darstellende Oligourethane mit einem Hydroxylgruppengehalt von 0,4 bis 2,2 Gew.-% und einem Urethangruppungengehalt von 1,4 bis 7 Gew.-%, welche sowohl aliphatische als auch aromatische Dicarbonsäuresegmente in über Estergruppen eingebauter Form enthalten, einsetzt.
- 25

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente b) Umsetzungsprodukte

b₁) mindestens eines organischen Diisocyanats mit

b₂) einem Polyestergemisch, bestehend im wesentlichen aus

5

(i) 50 bis 90 Gew.-% eines Polyesterdiols des Molekulargewichtsbereichs 1400 bis 3000 aus Adipinsäure und o-Phthalsäure im Mol-verhältnis 40:60 bis 80:20 und überschüssigen Mengen eines Alkandiols mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und

10

(ii) 10 bis 50 Gew.-% eines Polyesterdiols des Molekulargewichtsbereichs 1000 bis 3000 aus Adipinsäure und einer überschüssigen Menge einer Mischung von mindestens zwei voneinander verschiedenen Alkandiolen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei mindestens zwei der Alkandiole in einer Menge von mindestens 20 Mol-% vorliegen,

15

20

und gegebenenfalls

b₃) bis zu 100 Mol-%, bezogen auf die Komponente b₂), mindestens eines zwei- oder dreiwertigen Alkohols des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 400

unter Einhaltung eines NCO/OH-Äquivalentverhältnisses von 1:1,2 bis 1:3 einsetzt und im übrigen die Komponenten a) und b) in, einem NCO/OH-Äquivalentverhältnis von 1:1,3 bis 1:0,5 entsprechenden Mengen verwendet.

5

3. Verwendung gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente b) ein Umsetzungsprodukt aus

10

b₁) 2,4-Diisocyanatotoluol oder einem Gemisch aus 2,4-Diisocyanatotoluol mit bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgemisch, an 2,6-Diisocyanatotoluol mit

15

b₂) einem Polyestergemisch bestehend aus 70 bis 85 Gew.-% eines Polyesterdiols des Molekulargewichtsbereichs 1500 bis 2500 aus Adipinsäure und o-Phthalsäure im Molverhältnis 40:60 bis 70:30 und Ethylenglykol und 15 bis 30 Gew.-% eines Polyesterdiols des Molekulargewichtsbereichs 1500 bis 2500 aus Adipinsäure und einem Gemisch aus Ethylenglykol und 1,4-Dihydroxybutan im Molverhältnis 80:20 bis 20:80

20

unter Einhaltung eines NCO/OH-Äquivalentverhältnisses von 1:1,8 bis 1:3,0 einsetzt.

4. Verwendung gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Klebstoffe als Lösungen in gegenüber Isocyanatgruppen inerten Lösungsmitteln mit einem Feststoffgehalt von 45 bis 70 Gew.-% verwendet.
- 5

(10)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**O 176 726
A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 85110313.5

(22) Anmeldetag: 17.08.85

(51) Int. Cl.⁴: **C 08 G 18/10**

C 08 G 18/12, C 08 G 18/42

C 08 G 18/46, C 08 G 18/66

C 08 G 18/76, C 09 J 3/16

B 32 B 7/12

(30) Priorität: 29.08.84 DE 3431688

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.04.86 Patentblatt 86/15

(88) Veröffentlichungstag des später
veröffentlichten Recherchenberichts: 04.06.86

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: BAYER AG
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: Meckel, Walter, Dr.
Zonser Strasse 9
D-4040 Neuss(DE)

(72) Erfinder: Müller-Albrecht, Horst, Dr.
Roggendorfstrasse 59
D-5000 Köln 80(DE)

(72) Erfinder: Dollhausen, Manfred, Dr.
Herzogenfeld 21
D-5068 Odenthal(DE)

(54) Verwendung von Lösungen von Polyisocyanaten und Hydroxylgruppen aufweisenden Oligourethanen als Klebemittel für Folienverbunde.

(57) Die Verwendung von Lösungen in gegenüber Isocyanatgruppen inerten organischen Lösungsmitteln von a) organischen Polyisocyanaten, b) Hydroxylgruppen aufweisenden Oligourethanen und gegebenenfalls c) Hilfs- und Zusatzmitteln als Klebemittel bei der Herstellung von Folienverbunden, wobei man als Komponente b) gegebenenfalls eingebaute Kettenverlängerungsmittel enthaltende, im wesentlichen urethanmodifizierte, Ethergruppen-freie Polyesterpolymere darstellende Oligourethane mit einem Hydroxylgruppengehalt von 0,4 bis 2,2 Gew.-% und einem Urethangruppengehalt von 1,4 bis 7 Gew.-%, welche sowohl aliphatische als auch aromatische Dicarbonsäuresegmente in über Estergruppen eingebauter Form enthalten, einsetzt.

EP O 176 726 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0176726
Nummer der Anmeldung

EP 85 11 0313

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	US-A-3 804 810 (M. FRYD) * Ansprüche 1-6,15-19; Spalte 2, Zeilen 26-28,44-64; Spalte 3, Zeilen 31-44; Spalte 4, Zeilen 35-70; Spalte 5, Zeilen 20-32,73-75; Spalte 6, Zeilen 1-59; Beispiel 2 *	1,4	C 08 G 18/10 C 08 G 18/12 C 08 G 18/46 C 08 G 18/42 C 08 G 18/66 C 08 G 18/76 C 09 J 3/16 B 32 B 7/12
X	FR-A-1 073 303 (I.C.I.) * Zusammenfassung, Punkte A1-A5; Seite 2, rechte Spalte, Absatz 4 *	1,4	
X	US-A-4 206 299 (K. YAMAZAKI et al.) * Ansprüche 1,2; Beispiele 4,10,17 *	1	
A	US-A-3 574 048 (K.W. KLIMISCH) * Ansprüche 1,2 *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) C 09 J C 08 G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 07-03-1986	Prüfer VAN PUYMBROECK M.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			